

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the resin constituent of the positive of suitable photosensitive to use for micro electronics-application. More specifically, this invention acts as a positive on the basis of chemistry magnification, and relates to the approach for creating heat-resistant relief structure by the water base from composition of the photosensitive poly benzoxazole (PBO) precursor in which development is possible, the formula object of this resin constituent, and this resin constituent.

[0002]

[Background of the Invention]

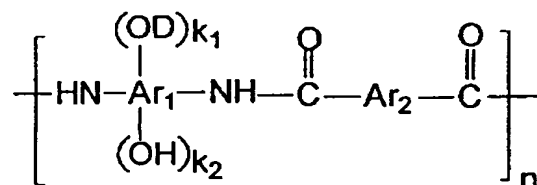
It acts as a positive and the poly benzoxazole constituent of the common use which is photosensitive contains the PBO precursor of alkali fusibility and diazo quinone light activity compound which are indicated by U.S. Pat. No. 4,371,685. A diazo quinone compound checks the solubility of the PBO precursor in the inside of a water base. However, a diazo quinone compound receives a photolysis after exposure, and converts it into the indene carboxylic acid which promotes the solubility in the base of the aqueousity of a PBO precursor.

[0003]

[Summary of the Invention]

This invention is a heat-resistant photosensitive constituent which acts on an acid as a positive containing the generation agent (photoacid generator) of the acid by the poly benzoxazole precursor and light which have an unstable functional group, and a solvent. This constituent may contain a photosensitizer, an adhesion promoter, a flattening agent, or other additives depending on the case. The poly benzoxazole precursor which has an unstable functional group in an acid is general structure.

[Formula 8]



(;Ar₁ is tetravalent aromatic series, aliphatic series, heterocycle radicals, or such mixture, k₁ is the integer of 1 or 2 among a formula, k₂ is the integer of 0 or 1, and; and n are [the sum total of k₁ and k₂ is 2 and /;Ar₂ is aromatic series, aliphatic series, a divalent heterocycle radical, or a divalent siloxane radical;D is a univalent radical unstable in an acid, and] the integers of 20-200)

It ****. A part of Ar₁ may be divalent aromatic series, aliphatic series, or the diamine part of heterocycle, as the percentage of a diamine compound is 0-60-mol % and the sum total of diamine and a diamino dihydroxy compound is 100%.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

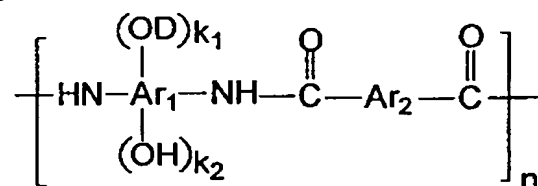
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the poly benzooxazole precursor which contains an unstable functional group in an acid Generation agent of the acid by light a solvent -- and -- Photosensitive constituent which acts as a positive which contains a photosensitizer depending on the case.

[Claim 2] The poly benzooxazole precursor which contains an unstable functional group in an acid is structure. [Formula 1]



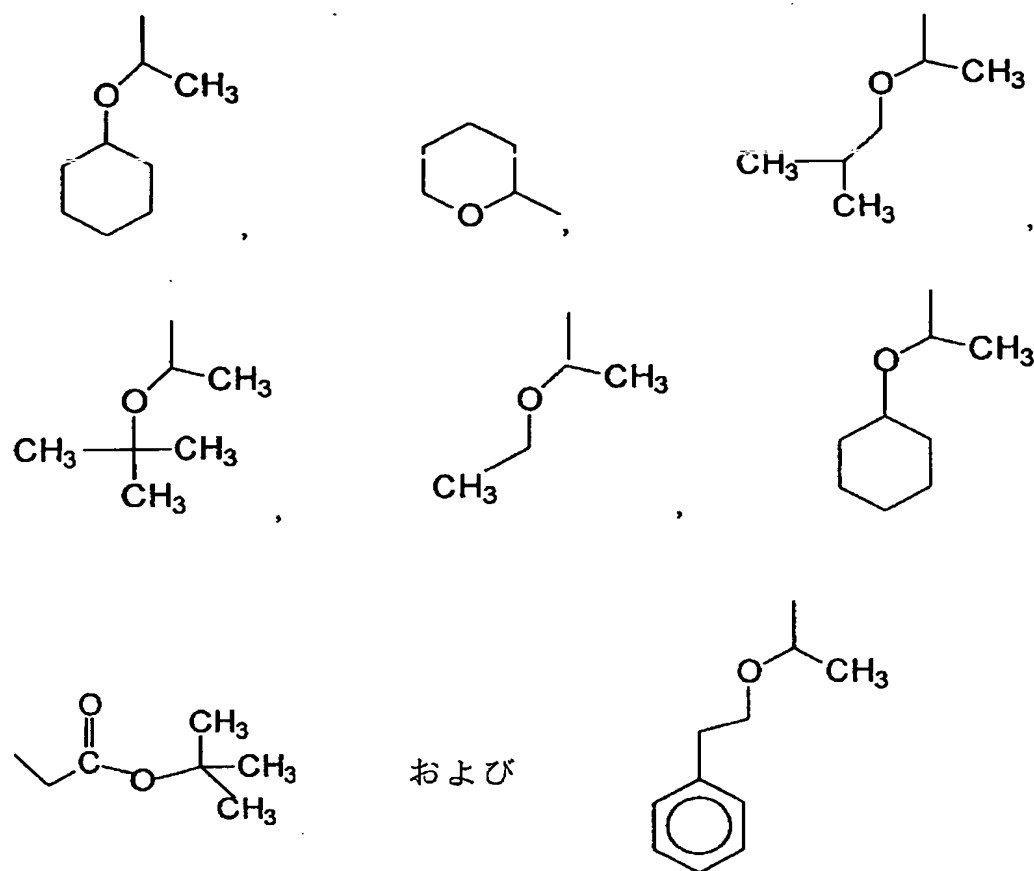
(;Ar1 is tetravalent aromatic series radical, aliphatic series radical, heterocycle radicals, or such mixture, k1 is the integer of 1 or 2 among a formula, k2 is the integer of 0 or 1, and; and n are [the sum total of k1 and k2 is 2, and /;Ar2 is an aromatic series radical, an aliphatic series radical, a divalent heterocycle radical, or a divalent siloxane radical;;D is a univalent radical unstable in an acid, and] the integers of 20-200)

The photosensitive constituent which acts as a positive according to claim 1 which ****.

[Claim 3] The constituent according to claim 2 whose Ar(s)1 are hexafluoropropane -2 and two (biphenyl) radicals and whose Ar2 is a phthloyl radical.

[Claim 4] The photosensitive constituent which acts on an acid as a positive according to claim 2 with which the unstable univalent radical D is chosen from an acetal, ketal, carbonate, the ether, the silyl ether, the part containing t-butyl ester group, and the group to which it consists of such mixture.

[Claim 5] The unstable univalent radical D in an acid [Formula 2]

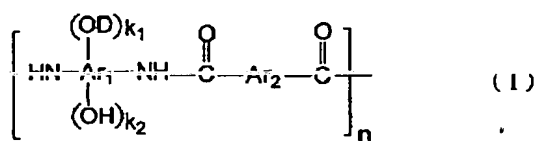


since -- the photosensitive constituent which acts as a positive according to claim 2 chosen from the becoming group.

[Claim 6] The photosensitive constituent on which the generation agent of the acid by light acts as a positive according to claim 1 chosen from a triazine compound, sulfonate, disulfon, onium salt, and the group that consists of such mixture.

[Claim 7]

Drawing selection Representative drawing ☒



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-526793

(P2002-526793A)

(43) 公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	P I	特許出願 (参考)
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/04		C 0 8 L 79/04	B
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-572720 (P2000-572720)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)
 (86) 翻訳文提出日 平成13年3月30日 (2001.3.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/22617
 (87) 国際公開番号 WO00/19273
 (87) 国際公開日 平成12年4月6日 (2000.4.6)
 (31) 優先権主張番号 60/102,924
 (32) 優先日 平成10年10月1日 (1998.10.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/404,904
 (32) 優先日 平成11年9月24日 (1999.9.24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド
 OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC.
 アメリカ合衆国コネティカット州06856-4500 ノーウォーク、ビー・オー・ボックス4500、メリットセヴン501
 (72) 発明者 スティーブ・リエーン・チュン・シュー
 台湾、台南市チャンフェンロード46
 (72) 発明者 アーマド・ナイニ
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02886、ウォリック、ラヴレーン115
 (74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

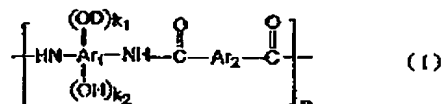
(54) 【発明の名称】 新規な光感受性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物

(57) 【要約】

酸に不安定な官能基を含むポリベンゾオキサゾール前駆体、光による酸の生成剤、光増感剤、および溶媒を含有するボジとして作用する耐熱性の光感受性組成物。酸に不安定な官能基を含むポリベンゾオキサゾール前駆体は構造 (I) を有し、この場合、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、また k_1 と k_2 との合計は2であり； A_{r1} は4価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはこれらの混合物であり； A_{r2} は2価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはシロキサン基であり；Dは酸に不安定な1価の基であり；そして n は20～200の整数である。 A_{r1} の一部は、ジアミン化合物の割合が0～60モル%であり、ジアミンとジアミノジヒドロキシ化合物との合計が100%であるように、2価の芳香族、脂肪族または複素環のジアミン部分であってよい。化学増幅に基づきボジとして作用し、水性塩基で現像可能な光感受性ポリベンゾオキサゾール (PBO) 前駆体の製造、樹脂組成物の処方、およびこの樹脂組成物から耐熱性のレリーフ構造物を製造する方法。ボジの光感受性樹脂組成物は超小型電子技術で

の応用において特に好適である。

【化1】



(2)

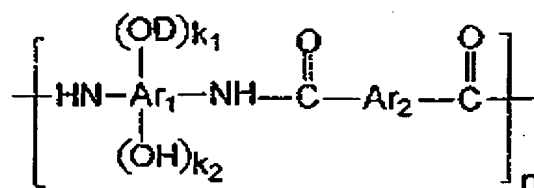
特表2002-

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸に不安定な官能基を含むポリベンゾオキサゾール前体、
光による酸の生成剤、
溶媒、および
場合によっては光増感剤
を含むポジとして作用する光感受性組成物。

【請求項2】 酸に不安定な官能基を含むポリベンゾオキサゾール前体
構造

【化1】



(式中、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、 k_1 と k_2 との合計は2であり； Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基または複素環またはこれらの混合物であり； Ar_2 は2価の芳香族基、脂肪族基または複素環またはこれらの混合物であり；Dは酸に不安定な1価の基であり；そして0～200の整数である)

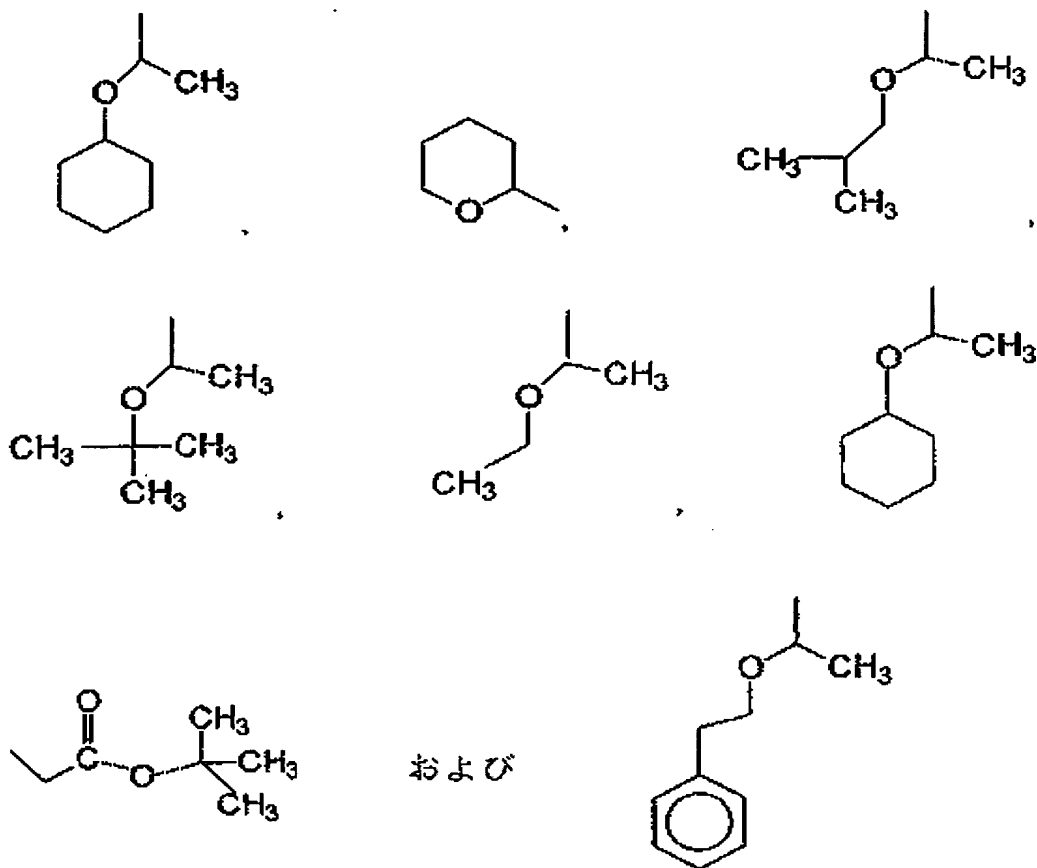
を有する請求項1に記載のポジとして作用する光感受性組成物。

【請求項3】 Ar_1 がヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル（ビフェニル）であり、 Ar_2 がフタロイル基である請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 酸に不安定な1価の基Dがアセタール、ケタール、カハール、エーテル、シリルエーテル、トープチルエステル基を含む部分、およびこれらの混合物からなる請求項1に記載のポジとして作用する組成物。

(3)

特表2002-



からなる群から選択される請求項2に記載のポジとして作用する光感受性。

【請求項6】 光による酸の生成剤が、トリアジン化合物、スルホネジスルホン、オニウム塩、およびこれらの混合物からなる群から選択され項1に記載のポジとして作用する光感受性組成物。

【請求項7】 光による酸の生成剤が、ヨードニウム塩、スルホニウホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホキシニウム塩およびこれらの混らなる群から選択されるオニウム塩である請求項6に記載のポジとして作用する光感受性組成物。

(4)

特表2002-

ン、ジグリム、テトラヒドロフラン、ジメチル-2-ピペリドン、およびの混合物からなる群から選択される請求項1に記載のポジとして作用する性組成物。

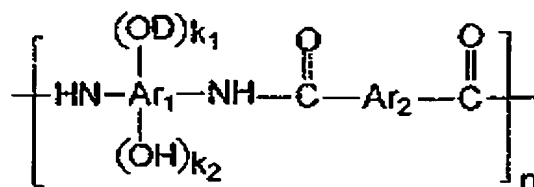
【請求項10】 溶媒がγ-ブチロラクトンである請求項9に記載のして作用する光感受性組成物。

【請求項11】 接着促進剤、界面活性剤、およびこれらの混合物が群から選択される少なくとも1つの成分をさらに含む請求項1に記載のポて作用する光感受性組成物。

【請求項12】 成分が、シロキサン基を含むポリアミド酸からなる進剤である請求項11に記載のポジとして作用する光感受性組成物。

【請求項13】 構造

【化3】



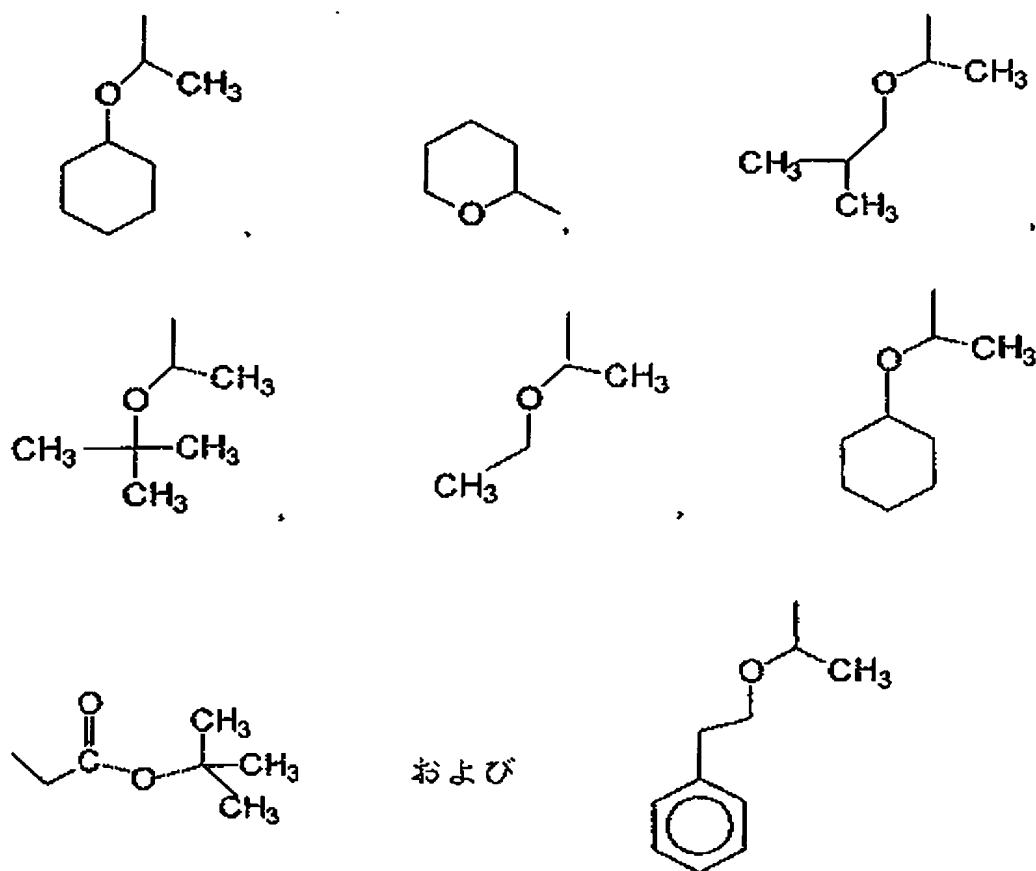
(式中、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、 k_2 との合計は2であり； Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基または複素環いはこれらの混合物であり； Ar_2 は2価の芳香族基、脂肪族基または複素環あるいはシロキサン基であり；Dは酸に不安定な1価の基であり；そして0～200の整数であり、この場合、ジアミン化合物の割合が0～60モあり、ジアミンとジアミノジヒドロキシ化合物との合計が100%である、 Ar_1 の一部が2価の芳香族、脂肪族または複素環のジアミン部分であ

(5)

特表2002-

【請求項15】 酸に不安定な1価の基Dが

【化4】



からなる群から選択される請求項13に記載の光感受性樹脂。

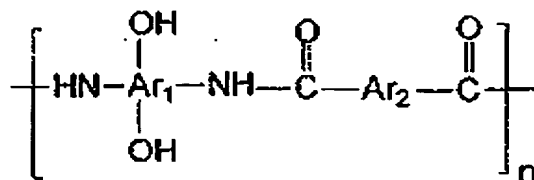
【請求項16】 (a) 酸触媒の存在下でポリベンゾオキサゾール前ビニルエーテルと反応させる、

(b) 塩基の存在下でポリベンゾオキサゾール前駆体をジメチルポネートと反応させる、または

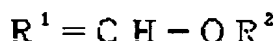
(c) 酸の存在下でポリベンゾオキサゾール前駆体、アルコール、および

(6)

特表2002-



[式中、 Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基または複素環基あるいはこれら混合物であり； Ar_2 は2価の芳香族基、脂肪族基、複素環基、シロキサン基またはこれらの混合物であり； n は20～200の整数であり；この場合、ジ化合物の割合が0～60モル％であり、ジアミンとジアミノジヒドロキシとの合計が100％であるように、 Ar_1 の一部が2価の芳香族、脂肪族、複素環のジアミン部分であつてよく、そしてビニルエーテルが式



(式中、 R^1 は(a)炭素原子1～10個を有する線状、分枝状または環状アルキレン基、(b)炭素原子1～10個を有する線状、分枝状または環状アルキレン基、または(c)アルアルキレン基であり、 R^2 は好ましくは炭素原子1～10個を有する、線状、分枝状、環状のアルキル、アルアルキル、置換シクロアルキルを有する線状または分枝状のアルキル基、置換シクロアル、アリール、および置換アリール基である)を有する]

を有する請求項16に記載の方法。

【請求項18】 a) 酸に不安定な官能基を有するポリベンゾオキサ前駆体、光による酸の生成剤、および溶媒からなるポジとして作用する耐光感受性組成物を基板にコートすることによりコートされた基板をつくり

b) コートされたこの基板を化学線に露光し、

c) コートされたこの基板を露光後に高められた温度でベーキングし、

d) コートされたこの基板を露光後に高められた温度でベーキングし、

(7)

特表2002-

さらに含有する請求項18に記載の方法。

【請求項20】 コートされた基板がつくられた後、そしてコートされた基板が露光される前に、コートされた基板を予めベーキングする段階を包含する請求項18に記載の方法。

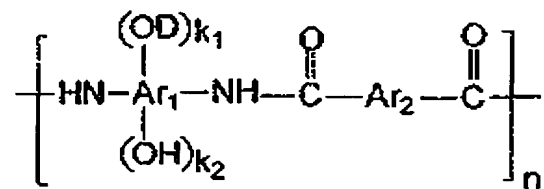
【請求項21】 化学線が、X線、電子ビーム線、紫外線、および可からなる群から選択される請求項18に記載の方法。

【請求項22】 化学線が436～365 nmの波長を有する請求項記載の方法。

【請求項23】 水性の現像剤がアルカリ、1級アミン、2級アミンアミン、アルコールアミン、4級アンモニウム塩、およびこれらの混合物る群から選択される溶液である請求項18に記載の方法。

【請求項24】 酸に不安定な官能基を有するポリベンゾオキサゾー体が構造

【化6】

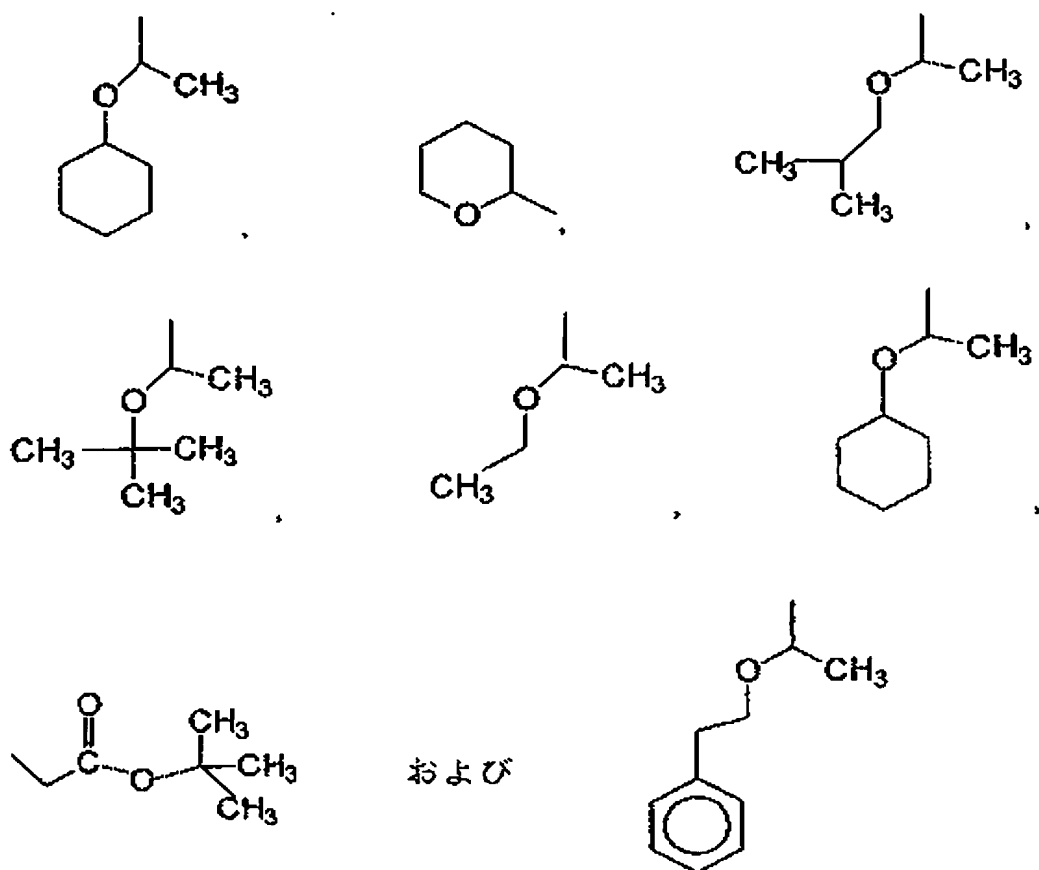


(式中、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、 k_1 と k_2 との合計は2であり； Ar_1 は4価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはこれらの混合物であり； Ar_2 は2価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはシロキサン基であり；Dは酸に不安定な1価の基であり；そしてnは200の整数であり、この場合、ジアミン化合物の割合が0～60モル％であり、ジアミン、レジアミン、ポリアミン、およびロセニル化合物との合計が100モル％である。

特表2002-

【請求項 26】 酸に不安定な 1 価の基 D が

【化 7】



からなる群から選択される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】 コートされた基板がつくられた後、そしてコートされた基板が露光される前に、コートされた基板を予めベーキングする段階を包含する請求項 24 に記載の方法。

(9)

特表2002-

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は超小型電子技術的应用に用いるのに好適な光感受性のポジの樹脂に関する。より特定のには、本発明は化学増幅を基礎としてポジとして作水性の塩基で現像可能な光感受性ポリベンゾオキサゾール（PBO）前駆成、この樹脂組成物の処方物、そしてこの樹脂組成物から耐熱性のレリーを作成するための方法に関する。

【0002】

【発明の背景】

ポジとして作用し光感受性である慣用のポリベンゾオキサゾール組成物特許第4,371,685号に開示されているアルカリ可溶性のPBO前駆アゾキノン光活性化化合物を含有する。ジアゾキノン化合物は水性の塩基中BOP前駆体の溶解性を阻害する。しかしながら、ジアゾキノン化合物は露光分解を受け、PBO前駆体の水性の塩基中の溶解性を助長するインデン酸に転化する。

【0003】

【発明の要旨】

本発明は酸に不安定な官能基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、る酸の生成剤（photoacid generator）、および溶媒を含有するポジとする耐熱性光感受性組成物である。この組成物は場合によっては光増感剤促進剤、平坦化剤、または他の添加剤を含有してよい。酸に不安定な官能するポリベンゾオキサゾール前駆体は一般的な構造

f/レ a 1

(10)

特表2002-

k_2 との合計は2であり； A_{r1} は4価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはこれらの混合物であり； A_{r2} は2価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはシロキサン基であり；Dは酸に不安定な1価の基であり；そしてnは200の整数である）

を有する。 A_{r1} の一部は、ジアミン化合物の割合が0～60モル%であり、アミンとジアミノジヒドロキシ化合物との合計が100%であるように、芳香族、脂肪族または複素環のジアミン部分であってよい。

【0004】

本発明はまた、化学増幅を基礎としてポジとして作用し、水性の塩基で能な光感受性ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造、この樹脂組成物の焼くそしてこの樹脂組成物から耐熱性のレリーフ構造を作成するための方法にある。

【0005】

【発明の詳細】

本発明は、化学的に増幅された保護されているポリベンゾオキサゾールを光による酸の生成剤で接触して開裂することをベースとする。PBO前駆体の水性塩基溶解度は、酸に不安定な基を結合することによりPBO前駆体中族ヒドロキシル基を保護することによって低下される。ポリマーのアルカ度の回復は光による酸の生成剤（PAG）の光分解によって生成される酸を通じて達せられる。保護基はアセタール、ケタール、カーボネート、エーテル、シリルエーテル、t-ブチルエステルを含む部分、およびこれらの混合のような酸に不安定な好適な任意の基であってよい。この考えを採用して不安定な官能基を有するPBO前駆体、光による酸の生成剤、および溶媒を混合して作用する感光性樹脂組成物の製造方法を開示する。

(11)

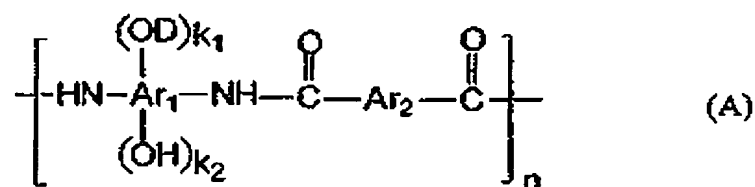
特表2002-

イスの製造で使用されることができる。

【0006】

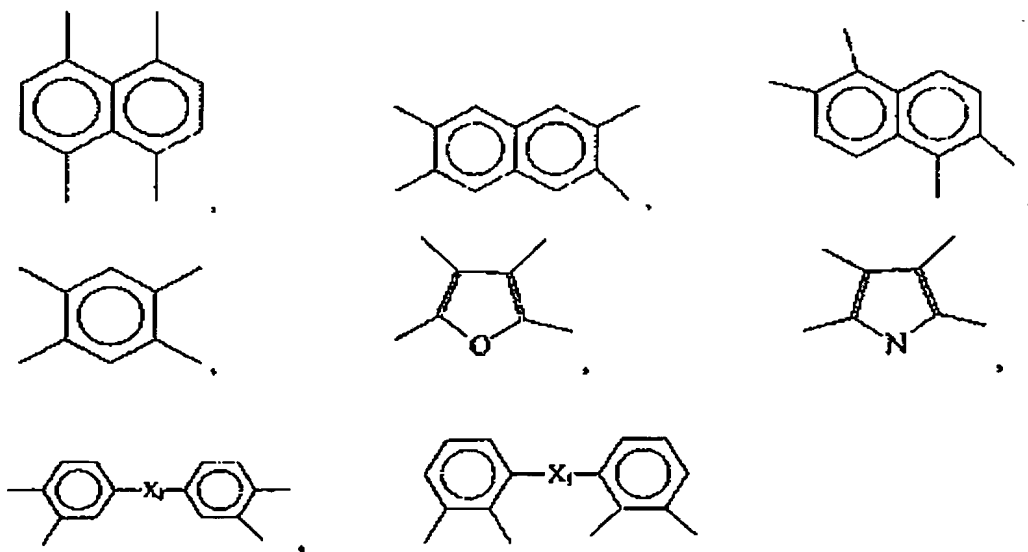
本発明は一般式（A）

【化9】



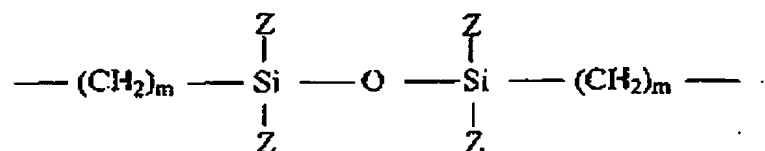
（式中、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、 k_1 と k_2 との合計は2であり；そして n は20～200の整数である）を有する不安定な官能基を含むPBO前駆体を含有するポジとして作用する光感脂組成物を提供する。 Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基、複素環基あるいはこれらの混合物であり、これには構造

【化10】



(12)

特表2002-



である)を有する部分が含まれるが、これらに限られることはない。

【0007】

加えてA₁₂の一部は、ジアミン化合物の割合が0～60モル%であり、ミンとジアミノジヒドロキシ化合物との合計が100%であるように、2
 香族、脂肪族または複素環のジアミン部分であってよい。

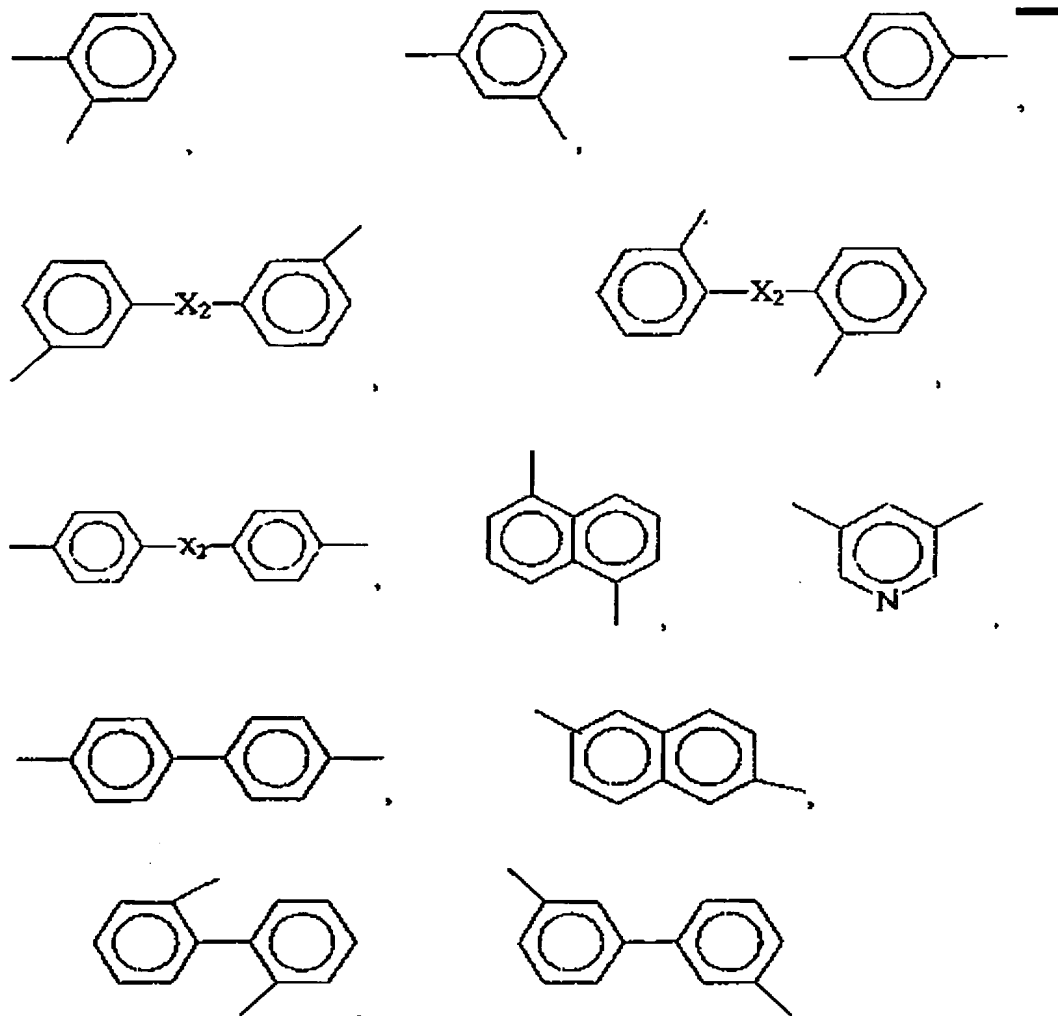
【0008】

A₁₂は2価の芳香族基、脂肪族基、複素環基、シロキサン基、または
 の混合物であり、これには構造

【化12】

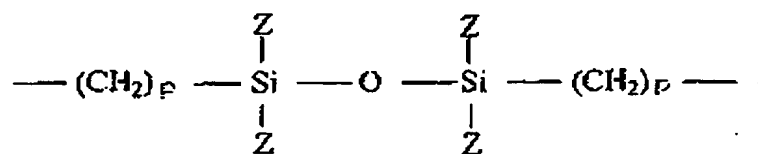
(13)

特表2002-



および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、そして、ZがHまた
キルであり、pが1～6の整数である

【化13】

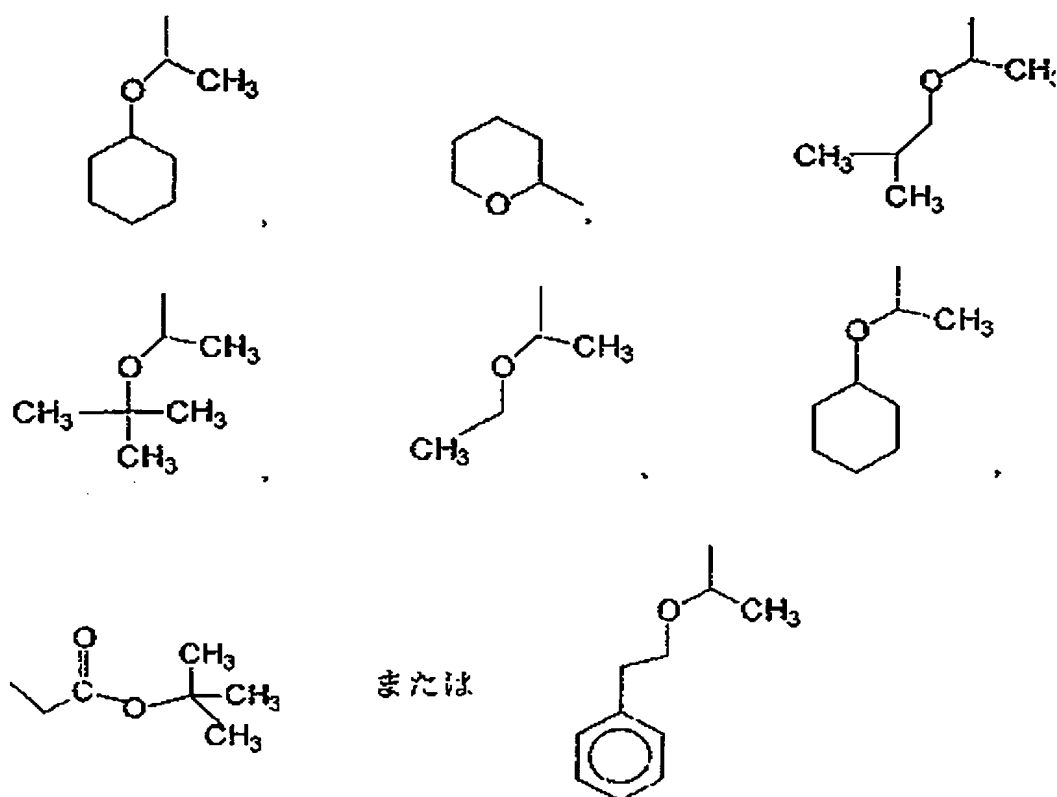


(14)

特表2002-

Dは、アセタール、ケタール、カーボネート、エーテル、シリルエーテル、ブチルエステルを含む部分、これらの混合物のような酸に不安定な好適の1価の基であり、これには式

【化14】



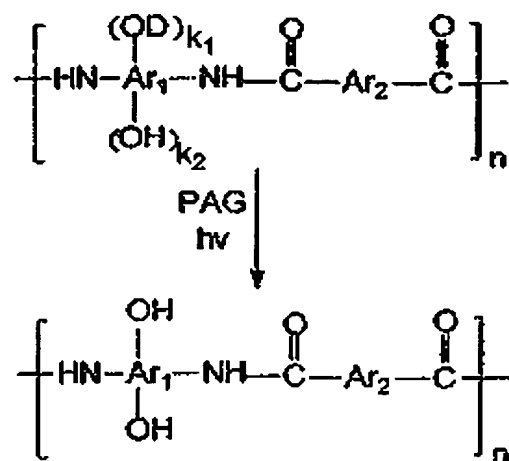
の部分が含まれるが、これらに限られることはない。

【0010】

光感受性のPBO前駆体組成物は、酸に不安定な官能基を含むPBO前光による酸の生成剤、および溶媒を含む。組成物は場合によっては光増感着促進剤、平坦化剤または他の添加剤を含有してよい。露光の後、光で生

(15)

特表2002-



反応 (I)

【0012】

光により酸を生成する好適な化合物は光感受性の樹脂組成物中で使用され、光により酸を生成する好ましい化合物には、例えば、トリアジン化合物、ホルネート、ジスルホン、オニウム塩、およびこれらの混合物がある。最良のものは、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ジアゾニウム、ホキソニウムおよびこれらの混合物のようなオニウム塩である。やはり好光による酸の生成剤には、g-ライン、i-ライン、248nm、および広トグラフィーで使用できるものがある。

【0013】

この樹脂組成物で使用される溶媒は不活性であるべきであり、組成物中の成分を溶解させるべきであり、コーティングの後の乾燥に際して除去すべきである。好適な任意の溶媒が使用されてよく、またこれには例えば、チル-2-ピロリドン (NMP)、γ-ブチロラクトン (GBL)、ジグテトラヒドロフラン (THF)、ジメチル-2-ピペリドン (DMPD) などの溶媒が使用される。最も好ましいものは、ニプロン

(15)

特表2002-

導体、ベンジル、フルオレセイン誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾアントキサントン、フェノチアジン、およびこれらの混合物であってよい。

光感受性樹脂組成物はさらに接着促進剤および界面活性剤のような添加有してよい。好ましい接着促進剤の例はアミノシラン誘導体およびシロキを含むポリアミド酸である。

【0015】

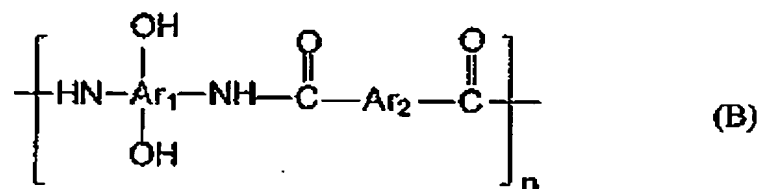
PBO前駆体は芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、1つまたはそれ以上芳香族または脂肪族のジアミン、そして1つまたはそれ以上の芳香族または脂肪族の酸を反応させることによりつくられる。好適な酸の例は芳香族または脂肪族ジカルボン酸およびジカルボン酸塩化物である。合成されたPBO前駆体ポリマーまたはコポリマーであってよい。

【0016】

式(A)に示される、酸に不安定な官能基を含むPBO前駆体は、 R^1 (a) 好ましくは1～10個の炭素原子を有する線状、分枝状または環状のアシル基、(b) 好ましくは1～10個の炭素原子を有する線状、分枝状または環状のハロアルキレン基、または(c) アルアルキレン基である式 $R^1 = CH_2-$ を有するビニルエーテルにPBO前駆体を酸触媒の存在下で反応させることができる。 R^2 は、好ましくは1～10個の炭素原子を有する、線状、分枝状または環状のアルキル、アルアルキル、あるいはシクロアルキル、クロアルキル、アリール、および置換アリール基を含む線状または分枝状アルキル基である。酸に不安定な官能基を含むPBO前駆体を誘導する好適な法は、塩基の存在下でPBO前駆体をジ-*t*-ブチルジカーボネートと反応することによる。酸に不安定な官能基を含むPBO前駆体は、酸の存在下で

(17)

特表2002-



(式中、 Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基、複素環基、またはこれらの混合物であり； Ar_2 は2価の芳香族基、脂肪族基、複素環基、シロキサン基またはこれらの混合物であり、そして n は20～200の整数である。 Ar_1 の二価ジアミン化合物の割合が0～60モル％であり、ジアミンとジアミノジヒシ化合物との合計が100％であるように、2価の芳香族、脂肪族、複素アミン部分であってよい)を有する。

【0018】

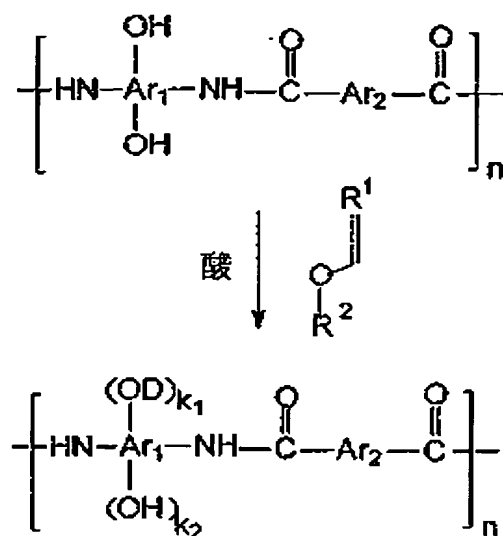
アセタールで保護されたPBO前駆体は、ビニルエーテルとPBO前駆酸で接触させる付加反応によって製造し得る。反応のために好適な任意の、例えば塩酸、p-トルエンスルホン酸およびピリジウム-p-トルエンネートが使用されてよい。酸触媒は約0.001～約3.0重量％の範囲の加されてよい。この反応では、酸で誘発される脱保護に役立つ範囲の活性ルギーを有するいくつかのビニルエーテルを使用することができる。本発明で用いられる保護されているポリマーは、PBO前駆体、t-ブチルビニルエーテルおよびアルキル-、アルキレン-、シクロアルキル-、またはアリールアルアルコールの酸で接触される反応からなる方法を用いて製造されることも。

【0019】

アセタールで保護されたPBO前駆体を製造するための典型的な合成反応は反応(1)によって示される。

(18)

特表2002-



反応 (2)

(式中、 R^1 は前記に定義した通りであり、 D は前記に定義した通りである。ただしヒドロキシカルボニル基、エーテル、シリルエーテル、およびカーボートは除外され、 R^2 は例えばヒプロチル、イソブチル、エチル、シクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、またはフェネチルである)。しかしながら、これらの基に限定されず、すでに定義したような任意の基であってよい。前駆体は1つまたはそれ以上の Ar_1 および Ar_2 を含んでよい。反応(2)に関して、 k_1 は1または2の整数であり、 k_2 は0または1の整数であり、 k_1 と k_2 との合計は2であり、 n は20～200の整数である。 Ar_1 のジアミン化合物の割合が0～60モル%であり、ジアミンとジアミノジヒドロシ化合物との合計が100%であるように、2価の芳香族、脂肪族、また環のジアミン部分であってよい。

【0020】

本発明は、前記した通り、ヒドロキシカルボニル基の割合が0～60モル%であるジアミン化合物と、ジアミノジヒドロシ化合物との合計が100%であるように、2価の芳香族、脂肪族、また環のジアミン部分であってよい。

(15)

特表2002-

った。対照的に、 ϵ -ブチルビニルエーテルブロック化基を31%含むP
駆体粉末は0.145NのTMAHに可溶でなかったが、0.262NのT
溶液中には可溶であった。最後に、 ϵ -ブチルビニルエーテルブロック化
8%含むPBO前駆体粉末は0.262NのTMAH溶液および0.145
MAH溶液の双方中に可溶であった。従って、保護されたPBO前駆体の
は、約1~100%で変化してよいブロック化水準によって制御されるこ
きる。

【0021】

本発明は耐熱性のレリーフイメージを作成するための方法も包含する。
法には、a) 酸に不安定な官能基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体
よる酸の生成剤、および溶媒からなるポジとして作用する耐熱性の光感受
物を適切な基板にコートすることによりコートされた基板をつくり；b)
されたこの基板を化学線に露光し；c) コートされたこの基板を露光後
れた温度、好ましくは約50~150℃でベーキングし；d) コートされ
基板を水性の現像剤で現像することにより現像された基板をつくり；そし
ポリベンゾオキサゾール前駆体をポリベンゾオキサゾールに転化するため
像されたこの基板を高められた温度、好ましくは約250~400℃でベ
グする段階が含まれる。ポジとして作用する耐熱性の光感受性組成物は光
をさらに含有してよい。コートされた基板は場合によっては、コートされ
が形成された後そしてコートされた基板を露光する前に予備的なベーキン
に付されてよい。好ましい態様では、酸に不安定な官能基を含むポリベン
サゾール前駆体は、構造

【化18】

(化18)

(20)

特表2002-

これらの混合物であり：A_{r2}は2価の芳香族、脂肪族または複素環基あるいはシロキサン基であり：Dは酸に不安定な1価の基であり：そしてnは200の整数である）を有する。

【0022】

樹脂組成物を施す第1の段階においては、本発明のポジとして作用する性組成物がシリコンウエーハ、セラミック基板などのような好適な基板上にトされる。コーティングの方法には、スピンコーティング、ローラーコーティング、オフセット印刷、スクリーン印刷、押し出しコーティング、メニスカコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、およびスプレーコーティングがあるがこれらに限られることはない。得られるフィルムは、溶媒をせるために70～120℃の温度で数分間予めベーキングされてよい。引いて、得られるフィルムがマスクを通じて化学線に露光される。化学線とX線、電子ビーム、紫外線、可視光線などが使用できる。最も好ましい波長は436nm（g-ライン）および365nm（i-ライン）の波長を有するもの。

【0023】

化学線への露光に引き続いて、コートされた基板を約50～150℃の加熱するのが有利である。コートされた基板はこの温度範囲で短時間、又は数秒から数分間加熱される。このプロセス段階は当技術で普通、露光後と称される。

【0024】

フィルムは水性の現像剤によって現像され、そしてレリーフパターンが得られる。水性の現像剤には、無機アルカリ（例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア）および有機アルカリ（例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン）が使用される。

(21)

特表2002-

サイドを含有するものである。現像剤には適当な量の界面活性剤が添加され、現像は浸漬、噴霧、パドリング (puddling) または他の同様な現像方法によって実施されることができる。

【0025】

次いで、レリーフパターンを脱イオン水を用いてすすぐ。次に、耐熱性ポリマーの最終的なパターンを得るために、レリーフパターンを硬化するよりオキサゾール環が生成される。硬化は現像された基板を250～400℃に加熱してポリベンゾオキサゾール前駆体をポリベンゾオキサゾールすることにより実施される。

本発明を説明するために以下の実施例が示される。本発明はここに記載の実例に限定されないことを理解すべきである。

【0026】

合成例A

PBO前駆体の合成

機械的攪拌機、窒素流入口および添加漏斗を備えた100mlの3つ口ラスコに、3.66g (0.010モル) のヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1.70g (0.021モル) のリジンおよび15gのN-メチルピロリジノン (NMP) を添加した。溶明になるまで室温で攪拌し、そして0～5℃の氷水浴中で冷却した。この溶液のNMP中に溶解した2.03g (0.010モル) の塩化イソフタル酸を添加した。添加の後、得られる混合物を室温で18時間攪拌した。80℃の脱イオン水中で粘稠な溶液を沈殿させた。濾過によってポリマーを収集し、脱イオン水で、次いで水/メタノールの50/50混合物で洗浄した。ポリマーを乾燥させる。

(22)

特表2002-

窒素流入口および磁気攪拌器を備えた250mlの3つ口フラスコに、合
 の反応から得られる7.5 gのPBO前駆体、67.5 gのジグリムを添加
 ポリマーを溶解した後、6.06 gのγ-ブチルビニルエーテルを添加し、
 0分間攪拌した後、反応混合物を氷浴によって0～5℃まで冷却し、次い
 15 gのp-トルエンスルホン酸をゆっくりと添加した。反応温度を次い
 まで昇温した。室温で2時間攪拌した後、反応をクエンチするために6 g
 リム中の0.3 gのトリエチルアミンを添加した。反応混合物を1200m
 イオン水中で沈殿させた。濾過によりポリマーを収集しそして脱イオン水
 洗浄した。ポリマーを真空オーブン内で60℃で24時間乾燥させた。¹H
 MRによると、PBO前駆体のヒドロキシル基の65%がアセタールとし
 された。

【0028】

実施例2

フォトレジスト処方物の調製およびリトグラフィーでの評価

光による酸の生成剤（4-メトキシ- α -[[(4-メチルフェニル
 ホニル] オキシ] イミノ] -ベンゼンアセトニトリル）0.1 g、そしてI
 ORAD FC 430界面活性剤（3M Company から入手されるフッ素化
 ルエステル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の1
 重量%））0.03 gを、琥珀色のビン内の8 gのγ-ブチロラクトン中
 した。光による酸の生成剤化合物と界面活性剤とを溶解した後、実施例1
 タールで保護されたPBO前駆体2 gを添加した。溶液を均一に混合し、
 0.8 μ のフィルターを通じて濾過した。溶液を800 rpmでシリコンウェ
 にスピンコーティングし、100℃で3分間予めベーキングした。コーテ
 ー 400 rpmで測定され、その後、400 rpmで測定された。

(23)

特表2002-

本発明を特にその好ましい態様に関して記載してきた。前記の特許請求によって定義される本発明の趣意および範囲から逸脱することなく、変更改良を行うことができることは通常の技術を有する者にとって明らかであ

(24)

特表2002-

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 (International application No.)
 PCT/US99/22617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(5) : G03F 7/004 US CL : 430/270.1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELD SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/270.1, 906, 170, 323, 326, 330; 523/426, 433, 436 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data bases consulted during the international search (names of data bases and, where practicable, search terms used) WEST		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US 5,851,736 A (OMOTE et al) 22 December 1998.	1-27
A	US 5,486,447 A (HAMMERSCHMIDT et al) 23 January 1996.	1-27
A	US 5,449,584 A (BANBA et al) 12 September 1995.	1-27
A	5,376,499 A (HAMMERSCHMIDT et al) 27 December 1994.	1-27
A	5,114,826 A (KWONG et al) 19 May 1992.	1-27
A	4,371,685 A (AHNE et al) 01 February 1983.	1-27
A	4,339,521 A (AHNE et al) 13 July 1982.	1-27
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex		
A	documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T*
B	documents published on or after the international filing date	*X*
C	documents which may have an effect on the prior art in the field to which the invention relates (as specified)	*Y*
D	documents relating to an art, discipline, use, technique or other domain	*Z*
E	documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 19 DECEMBER 1999		Date of mailing of the international search report 03 FEB 2000
Name and mailing address of the ISA/IS Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20530		Authorized officer JOHN CHU <i>John Chu</i>

(25)

特表2002-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/22617

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	4,332,883 A (AHNE et al) 01 June 1982.	1-27

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)*

(26)

特表2002-

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	i
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR

(72)発明者 ウィリアム・ディー・ウェーバー
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02905.
 クランストン、ナラガンセットプールバー
 ド1147

F ターム(参考) 2H025 AA10 AA13 AB17 AC01 AD03
 BE00 BE10 BG00 BJ10 CA00
 CB26 CB41 CC03 CC04 CC06
 FA01 FA12 FA17 FA29
 4JG02 OM031 EB106 EQ036 EU186
 EV296 EW176 FD146

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.